

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(11) DE 3414556 A1

(51) Int. Cl. 4:
C02F 3/34
C 02 F 3/28

DE 3414556 A1

(21) Aktenzeichen: P 34 14 556.7
(22) Anmeldetag: 17. 4. 84
(43) Offenlegungstag: 31. 10. 85

(71) Anmelder:
Rheinisch-Westfälische Wasserwerksgesellschaft
mbH, 4330 Mülheim, DE

(74) Vertreter:
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Füchsle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.; Nette,
A., Rechtsanw., 8000 München

(72) Erfinder:
Overath, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 4330 Mülheim, DE;
Haberer, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6200 Wiesbaden,
DE

(54) Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/oder Nitrit aus Wasser

Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/
oder Nitrit aus Wasser unter Verwendung von schwefeloxi-
dierenden Mikroorganismen und schwefelhaltigen Stoffen,
bei dem die schwefelhaltigen Stoffe auf Trägermaterialien
aufgebracht sind.

DE 3414556 A1

o/IS

Rheinisch-Westfälische Wasserwerksgesellschaft mbH
4330 Mülheim a.d.Ruhr
Bundesrepublik Deutschland

Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/
oder Nitrit aus Wasser

Patentansprüche

1. Verfahren zur biologischen Entfernung von
Nitrat und/oder Nitrit aus Wasser, bei dem man
das Wasser mit schwefeloxidierenden Mikroorganis-
men und schwefelhaltigen Stoffen behandelt, da-
durch gekennzeichnet, daß man
die schwefelhaltigen Stoffe auf Trägermaterialien
aufbringt.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man als schwefel-
haltigen Stoff elementaren Schwefel und/oder
Schwefelverbindungen der Oxidationsstufe -2 bis
+4 verwendet.
10
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man zu dem Wasser,
dem schwefelhaltigen Stoff und/oder dem Träger-
material zusätzlich Substanzen zugibt, die die
biologische Entfernung von Nitrat und Nitrit
unterstützen.
15
20

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trägermaterial Dolomit, Bims, Kies, VA-Koks oder Aktivkohle verwendet.

5

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial als Pulver, als Granulat oder als runder oder zylindrischer Formling verwendet wird.

10

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als schwefelimprägiertes Trägermaterial ein Trägermaterial verwendet, in welchem der schwefelhaltige Stoff in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Trägermaterials, abgeschieden ist.

15

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der schwefelhaltige Stoff auf bzw. im Trägermaterial durch eine der nachfolgenden Methoden abgeschieden worden ist:

20

(a) Überführen des Schwefels oder der Schwefelverbindung in die Gasphase und Kondensation auf dem Trägermaterial,

25

(b) Lösen des Schwefels oder der Schwefelverbindung in einem Lösungsmittel und Tränken des Trägermaterials mit der Lösung,

17.03.1944

- 3 -

3414556

(c) Vermischen des Schwefels oder der schwefelhaltigen Verbindung mit dem Trägermaterial und ggf. Erhitzen des Gemisches.

5

10

15

20

25

30

o/IS

Rheinisch-Westfälische Wasserwerksgesellschaft mbH
4330 Mülheim a.d.Ruhr
Bundesrepublik Deutschland

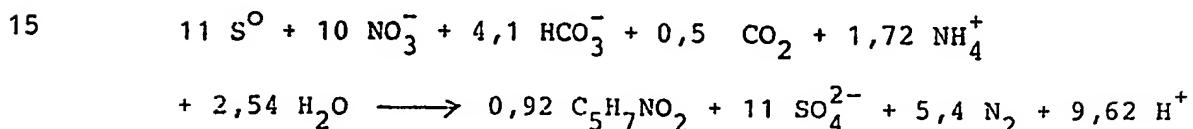
Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/
oder Nitrit aus Wasser

Die Erfindung betrifft die autotrophe Behandlung von Wasser zur Entfernung von Nitrat und/oder Nitrit. Sie betrifft insbesondere die autotrophe Behandlung von Wasser unter Verwendung von schwefeloxidierenden Mikroorganismen.

Nitrate und Nitrite im Wasser stellen Verunreinigungen dar, die aufgrund ihrer Schädlichkeit aus diesem entfernt werden müssen. Unter Wasser wird nachfolgend sowohl Trinkwasser als auch Betriebswasser und Abwasser jeder Art verstanden. Nach den derzeit gültigen Bestimmungen darf Trinkwasser nicht mehr als 90 mg/l Nitrat (NO_3^-) und 0,1 mg/l Nitrit (NO_2^-) enthalten, wobei zu erwarten ist, daß die Obergrenze für Nitrat noch herabgesetzt wird auf etwa 50 mg/l.

Bekannt ist die biologische Behandlung von Wasser zur Entfernung von Nitrat und/oder Nitrit unter Verwendung von schwefelhaltigen Stoffen in Gegenwart von schwefeloxidierenden Mikroorganismen.

5 Diese Bakterien kommen ubiquitär vor. Sie verwenden Kohlenstoff nur in anorganischer Form (CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- oder CO_3^{2-}) und stellen deshalb autotrophe Bakterien dar. Sie reduzieren Nitrat und Nitrit zu Stickstoff (N_2) und nicht assimilatorisch zu Ammoniak und sind daher auf 10 Ammoniumsalze (NH_4^+) als Stickstoffquelle angewiesen. Die Denitrifikation läuft nach etwa der folgenden Reaktionsgleichung ab:



20 Diese Gleichung gilt für die Verwendung von elementarem Schwefel, der bisher in der Praxis hauptsächlich als Elektronendonator bei der biologischen Nitratentfernung in pulverisierter oder granulierter Form eingesetzt wurde. Dabei kann man die biologische Umsetzung in an sich bekannter Weise in Rühr- oder Festbettreaktoren durchführen. Arbeitet man in Rührreaktoren, so verwendet man pulverisierten oder granulierten Schwefel, der dann in einem nachgeschalteten Be- 25 ruhigungsbecken durch Sedimentieren abgetrennt und wieder in den Rührreaktor zurückgeführt wird. Bei Festbettreaktoren arbeitet man meistens mit granuliertem Schwefel, gegebenenfalls zusammen mit inertem Filtermaterialien, wie beispielsweise 30 Kies.

Bei der Wasseraufbereitung, insbesondere aber bei
der Trinkwasseraufbereitung muß mit Sicherheit
ausgeschlossen werden, daß elementarer Schwefel
in das denitrifizierte Wasser gelangt. Die Trink-
5 wasser-Aufbereitungs-Verordnung vom 19. Dezem-
ber 1959 schreibt vor, daß ein dort nicht aus-
führlich erwähnter Zusatzstoff nur dann bei der
Herstellung von Trinkwasser verwendet werden
darf, wenn er nach abgeschlossener Aufbereitung
10 im Trinkwasser nicht analytisch nachgewiesen wer-
den kann. Das gleiche gilt auch für schwefel-
haltige Stoffe.

Aufgabe der Erfindung ist es, bei einem Verfahren
15 zur biologischen Entfernung von Nitrat und/oder
Nitrit aus Wasser unter Verwendung von schwefel-
oxidierenden Mikroorganismen und schwefelhaltigen
Stoffen sicherzustellen, daß die schwefelhaltigen
20 Stoffe - hierzu gehört elementarer Schwefel sowie
auch chemisch gebundener Schwefel - nicht in das
gereinigte Wasser gelangen. Verbunden mit dieser
Aufgabe ist es, das eingangs beschriebene Ver-
fahren für dessen Anwendung in der Praxis zu
optimieren.

25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch ge-
löst, daß man die schwefelhaltigen Stoffe auf
Trägermaterialien aufbringt und in dieser Form
das zu reinigende Wasser autotroph denitrifi-
30 ziert.

Das zu reinigende Wasser kann Trinkwasser sein;
das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch auch

zur Reinigung von anderem Wasser, wie Industrie- und Haushaltsabwässern, geeignet. Das erfindungsgemäße Verfahren kann als eine spezielle Stufe in ein Gesamt-Aufarbeitungs- oder Reinigungsverfahren eingeschaltet sein.

5

Als schwefelhaltige Stoffe kommen insbesondere elementarer Schwefel oder Sulfide oder Thiosulfate in Frage. Beispiele hierfür sind:

10

S_x , Na_2S , $Na_2Sx(x = 4)$; $Na_2S_2O_3$,
 Na_2SO_3 .

15

Allgemein ausgedrückt liegt der Schwefel im schwefelhaltigen Stoff in der Oxidationsstufe -2 bis +4 vor.

20

Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Dolomit, Bims, Kies, VA-Koks oder Aktivkohle. Poröse Materialien, wie Aktivkohle, werden bevorzugt, weil der schwefelhaltige Stoff in die Porenstruktur eindringt und dann eine große spezifische Oberfläche bildet. Es wurde festgestellt, daß z.B. Schwefel sich ausschließlich auf der inneren Oberfläche einer Aktivkohle ansiedelt und dort gebunden ist.

25

Die Beladung des Trägermaterials mit dem schwefelhaltigen Stoff erfolgt so, daß der schwefelhaltige Stoff in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Trägermaterials,

30

abgeschieden ist. Der optimale Abscheidungsgrad
hängt innerhalb des angegebenen Bereiches von der
Art des Trägermaterials, der Art des verwendeten
schwefelhaltigen Stoffes und auch von der Art des
zu reinigenden Wassers ab, und kann durch ent-
sprechende Versuche leicht ermittelt werden.

Die Imprägnierung des Trägermaterials mit dem
schwefelhaltigen Stoff kann auf verschiedene
Weise erfolgen:

(a) Überführung des Schwefels oder der Schwefel-
verbindung in die Gasphase und anschließende Kon-
densation auf dem Trägermaterial,

(b) Auflösen des Schwefels in einem organischen
Lösungsmittel oder Herstellung einer Suspension
oder Dispersion in einem Lösungsmittel und Ein-
bringen des Trägermaterials in die Lösung, Sus-
pension oder Dispersion. Das mit Schwefel oder
der Schwefelverbindung getränktes Trägermaterial
wird dann aus dem Lösungsmittel entnommen und das
Lösungsmittel wird entfernt.

(c) Vermischen des Schwefels oder der schwefel-
haltigen Verbindung mit dem Trägermaterial, wobei
man dieses gegebenenfalls anschließend erwärmt,
beispielsweise auf 120 bis 300°C während 1 bis
40 Stunden.

Schließlich ist auch eine katalytische Oxidation
von Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel
in der Gasphase mit Sauerstoff in Gegenwart eines
Trägermaterials möglich.

Die erfindungsgemäße Behandlung des Wassers in Gegenwart von schwefeloxidierenden Mikroorganismen und schwefelhaltigen Stoffen kann kontinuierlich oder auch absatzweise durchgeführt werden.

5 Hierfür können geeignete Reaktoren bzw. Kolonnen verwendet werden.

Es ist beim erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin möglich und vorteilhaft, wenn man zu dem Wasser, 10 dem schwefelhaltigen Stoff und/oder dem Trägermaterial zusätzlich solche Substanzen gibt, welche die biologische Entfernung von Nitrat und Nitrit unterstützen. Hier bieten sich folgende 15 Substanzen an: NH_4^+ , CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , sowie auch Seltene Elemente wie Mo oder Ni in geringen Konzentrationen.

20 Die folgenden Vorteile werden durch das erfindungsgemäße Verfahren erzielt:

1. Werden handelsübliche Trägerstoffe mit Schwefel imprägniert, so ändern sich die für die klassische Filtration notwendigen physikalischen 25 Eigenschaften dieser Trägerstoffe nicht. Man kann infolgedessen mit in der Wasseraufbereitung üblichen Schichthöhen von etwa 2 oder mehr Metern arbeiten. Eine Reinigung des Filters im Gegenstrom ist ohne weiteres möglich. Nicht auf Trägerstoffen aufgebrachter Schwefel, beispielsweise in 30 Form eines Granulates, kann in der Praxis nicht befriedigend als Filtermaterial eingesetzt werden, weil der Druckverlust in einem solchen Filter durch die Abnahme der Korngröße, bedingt durch den Verbrauch an Schwefel, ständig abnimmt und dadurch die Packung verdichtet wird.

2. Der Schwefel oder das schwefelhaltige Material haften fest auf der Oberfläche des Trägermaterials, insbesondere auf den inneren Oberflächen. Er wird infolgedessen nicht durch
- 5 hydrauliche Scherkräfte oder mechanische Reibung der Körper untereinander bei der Rückspülung abgelöst, und dadurch wird verhindert, daß er in das denitrifizierte Wasser gelangt. Dies ist insbesondere bei der Trinkwasseraufbereitung ein
- 10 wesentlicher Vorteil.
3. Schwefel auf einem porösen Material bietet eine wesentlich größere spezifische Oberfläche als in Form eines Granulates. Infolgedessen kann
- 15 man eine höhere raumspezifische mikrobielle Besiedlungsdichte und eine entsprechend größere raumspezifische Nitratabbauleistung erzielen.
4. Bei Verwendung der mit einem schwefelhaltigen Stoff imprägnierten Trägermaterialien besiedeln die Bakterien die innere Oberfläche. Sie sind daher geschützt vor von außen wirkenden Scherkräften und Abrieb.
- 20
- 25 5. Bei Verwendung von Aktivkohle oder Aktivkoks als Trägermaterial aktiviert die biologische Leistung und beschleunigt die mikrobielle Umsetzung. Dieser Vorteil ist bei pulverisiertem oder granulierte Schwefel auch dann nicht gegeben, wenn
- 30 das schwefelhaltige Material mit Aktivkohle vermischt eingesetzt wird, denn die katalytische Substrataktivierung ist nur dann beim erfindungsgemäßen Verfahren wirkungsvoll, wenn sich Bakterien, Substrat und Aktivator in enger räum-

licher Nachbarschaft befinden.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen beschrieben.

5

Beispiel 1

Aktivkohle einer Körnung von 1,5 bis 4 mm wurde
in einer Beladungsmenge von 33 Gew.-% mit elemen-
10 tarem Schwefel imprägniert. 35 l dieser impräg-
nierten Aktivkohle wurden in zwei Kolonnen
(Durchmesser 100 mm, Höhe 3 m) bis zu einer
Schichthöhe von 2 x 2 m gefüllt. Beide Säulen
wurden hintereinander im Aufstrom mit dem zu
15 denitrifizierenden Wasser (30 l/h, 35 mg/l
Nitrat) beaufschlagt. Nach einer biologischen Ein-
arbeitungsphase von rund 15 Tagen konnte im
Ablauf der zweiten Kolonne kein Nitrat mehr nach-
gewiesen werden.

20

Beispiel 2

Ein total durchmischter Rührreaktor (Inhalt 50 l)
mit einem nachgeschalteten Sedimentationsbecken
25 (Inhalt 50 l) und Schlammrückführung wurde kon-
tinuierlich von einem Rohwasser (25 l/h, 35 mg/l
Nitrat) durchströmt. Es wurden 5 kg mit elemen-
tarem Schwefel und Natriumpolysulfid (Na_2S_x ,
 $x = 4$) imprägnierte Pulverkohle (Beladungsgrad
30 insgesamt 30 g/100 g Kohle) zugegeben. Nach zwei
Tagen setzte die Denitrifizierung ein. Nach 14-
tägiger Versuchsdauer konnte im Ablauf der Sedi-
mentationsstufe kein Nitrat mehr nachgewiesen
werden.

Die Temperatur betrug in den Beispielen 1 und 2
jeweils 9 bis 11°C.